

⑫ 公開特許公報(A)

平2-227435

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 J 3/12  
A 61 F 13/15  
C 08 F 8/44

識別記号

CEY  
MHV

庁内整理番号

8115-4F  
7921-4J  
6840-4C

⑬ 公開 平成2年(1990)9月10日

A 61 F 13/18 307 E  
審査請求 未請求 請求項の数 17 (全15頁)

⑭ 発明の名称 吸液性ポリマー組成物及びその製造方法

⑮ 特 願 平1-324835

⑯ 出 願 平1(1989)12月13日

優先権主張 ⑰ 1989年2月28日 ⑱ 米国(US) ⑲ 317,230

⑳ 発 明 者 藤 浦 洋 二 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

㉑ 発 明 者 住 谷 隆 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

㉒ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

㉓ 出 願 人 ヘキスト セラニーズ アメリカ合衆国ニュージャージー州08876 サムエービル  
コーポレーション ビー・オー・ボックス2500 ルート202-206

㉔ 代 理 人 弁理士 池内 寛幸

明 細 書

1. 発明の名称

吸液性ポリマー組成物及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 20秒以下の秒数の吸収速度をもち、本質的に吸水性で、少なくとも30ml/gの常圧吸収能を有するベースポリマー粒子からなり、多価イオン性架橋剤で表面架橋され、かつ前記ベースポリマー粒子よりも大きいサイズの粒子に造粒されてなる吸液性ポリマー組成物であって、前記吸液性ベースポリマー粒子が表面架橋及び造粒の前に、その300ミクロンより大きな粒子を実質的に含まず、かつ前記粒子の40%以上が150ミクロン以下の粒子からなる粒度分布を有することを特徴とする吸液性ポリマー組成物。

(2) ベースポリマー粒子が150ミクロン以下で、かつゲル強度が30,000 dynes/cm<sup>2</sup>以上である請求項1記載の組成物。

(3) ベースポリマー粒子が100ミクロン以下で、かつ30,000 dynes/cm<sup>2</sup>以上のゲル強度

をもつものである請求項1記載の組成物。

(4) ベースポリマー粒子の少なくとも90%が粒子サイズで75~150ミクロンの範囲内にあり、かつゲル強度が30,000 dynes/cm<sup>2</sup>以上である請求項1記載の吸液性ポリマー組成物。

(5) イオン架橋剤がアルミニウムの塩、酸化物またはその水酸化物から選ばれるものである請求項1~4のいずれか記載の組成物組成物。

(6) イオン架橋剤がアルミニウムナトリウムサルファイトあるいはその水和物である請求項5記載の組成物。

(7) 造粒が強混合条件下で行なわれてなる請求項1~6のいずれか記載の組成物。

(8) 吸液性ポリマー組成物と不活性で無機の親水性水不溶性化合物とからなる組成物であって、粒子サイズが150ミクロン以下でかつ見掛け密度が0.5g/mlより小さく、そのうち前記不活性の無機化合物が前記吸液性ポリマー組成物の重量に対して約0.5~20重量%の量で存在する請求項1~7のいずれか記載の組成物。

(9) 20秒以下の秒数の吸収速度をもつ吸液性ポリマー組成物を製造する工程であって、

(a) 少なくとも30 ml/gの常圧吸液能をもち、前記粒子が300ミクロンより大きな粒子を実質的に含まず、かつ少なくとも前記粒子の40%が150ミクロンよりも大きくないような粒度分布をもつ吸液性ベースポリマーを、混合ゾーンへ導くこと；

(b) 吸液性ベースポリマーの表面を架橋剤水溶液と前記ベースポリマーの重量に対し、1~20重量%の量で均一に接触させること；前記架橋剤溶液は少なくとも2価の原子価をもつイオン化された金属カチオン、アミノカチオンまたはイミノカチオンを供給可能な無機あるいは有機化合物から選ばれたイオン性架橋剤を0.05~10重量%を含んでなり；

(c) その吸液性ベースポリマーおよび架橋剤溶液を高速混合して前記ベースポリマー粒子の表面を架橋し、かつ前記ベースポリマー粒子をより大きなサイズの粒子に造粒させる工程；

とからなることを特徴とする吸液性ポリマーの組成物の製造方法。

(10) ベースポリマー粒子が平均150ミクロン以下の平均粒子サイズをもち、その中で前記ベースポリマーが30,000 dynes/cm以上のゲル強度をもつ請求項9記載の組成物の製造方法。

(11) ベースポリマー粒子が平均100ミクロン以下の平均粒子サイズをもち、その中で前記ベースポリマーが30,000 dynes/cm以上のゲル強度をもつ請求項9記載の組成物の製造方法。

(12) ベースポリマー粒子の少なくとも90%が粒子サイズで75~150ミクロンの範囲内にあり、かつその中で前記ベースポリマーのゲル強度が30,000 dynes/cm以上の請求項9記載の組成物の製造方法。

(13) イオン架橋剤がアルミニウムの塩、酸化物またはその水酸化物から選ばれる請求項9記載の吸液性ポリマー組成物の製造方法。

(14) イオン架橋剤がアルミニウムナトリウムサルフェートあるいはその水和物である請求項9記

載の吸液性ポリマー組成物の製造方法。

(15) 0.5~20%の不活性で無機の親水性水不溶性化合物が前記表面架橋されかつ造粒されたベースポリマーに加えられる工程からなり、その中で前記不活性の無機化合物が、粒子サイズが150ミクロン以下で、かつ見掛け密度が0.5 g/mlより小さい請求項9~14のいずれか記載の吸液性ポリマー組成物の製造方法。

(16) 請求項1~8のいずれか記載の吸液性ポリマー組成物を構成する吸液性構造物であって、前記構造物が2~50重量%と、この構造物に対して50~98%の親水性繊維とからなる吸液性物品。

(17) 液体不透過性の裏打ちシートと液体透過性表面シートおよび前記裏打ちおよび上面シート間に位置する請求項16記載の吸液性構造物の心とからなる吸液性物品。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は大容量の水性流体を素早く効果的に吸

液する能力を備える吸液性（特に吸水性）ポリマー組成物、およびその製造方法、ならびにこれを応用した吸水性物品に関する。

#### [従来の技術]

高速度の吸液性あるいは吸液能力を有する吸液性ポリマー組成物を製造する様々な試みがなされて来ている。高吸収速度を有する組成物はおむつ、生理用ナプキン、そして特に大量の尿が洩れたりおよび/または不快な湿れを避けるために、素早く吸液されなくてはならない成人の失禁者のための治具として望まれている。

そのような試みの一つは米国の特許第4734478号明細書に報告されており、そこでは吸液性ポリマー粒子は吸液性ポリマー100重量部に対して0.001~10重量部の多価アルコールと、0.01~80重量部の親水性有機溶剤と、0~8重量部の水とからなる溶液で、共有結合で表面架橋されており、またこれら混合物は吸液性ポリマーを多価アルコールと反応させるために、少なくとも90℃の温度で加熱される。この発明

はまた、ポリマー粒子を多価アルコールと効果的に混合し、結果として湿ったポリマー粒子の造粒体を得るための高速度または強力ミキサーを開示している。微粒状シリカを共有結合的に表面架橋された吸収性ポリマーに加えることも開示される。微粒状シリカおよび他の無機物質を吸水性ポリマーに加えることもまた様々な他の米国特許に開示されている。例えば、米国特許第4286082号明細書（架橋の後に加える）、米国特許第4587308号明細書（架橋の間に加える）、米国特許第4500670号明細書（合成シリケート及び他の無機粉末をゲル強度を高めるために加える）等である。

吸液性ポリマーの表面架橋は米国特許第4043952号明細書と同4295987号明細書に開示されている。前記米国特許第4043952号明細書は有機液体あるいは有機液体と水との混合物を分散媒体として用いて表面架橋を行なうよう開示している。前記米国特許第4295987号明細書は、2価のイオン性架橋剤の使用を開示

禁者のための治具のような吸液性物品の製造に適用される。

本発明の次の記載の中で、表面架橋及び架橋剤というのは、本発明においてはイオン性表面架橋あるいはイオン性架橋剤を意味する。

#### 〔課題を解決するための手段〕

前記目的を達成するため、本発明は下記の構成からなる。

「(1) 20秒以下の秒数の吸収速度をもち、本質的に吸液性で、少なくとも30ml/gの常圧吸液能を有するベースポリマー粒子からなり、多価イオン性架橋剤で表面架橋され、かつ前記ベースポリマー粒子よりも大きいサイズの粒子に造粒されてなる吸液性ポリマー組成物であって、前記吸液性ベースポリマー粒子が表面架橋及び造粒の前に、300ミクロンより大きな粒子を実質的に含まず、かつ前記粒子の40%以上が150ミクロン以下の粒子からなる粒度分布を有することを特徴とする吸液性ポリマー組成物。

(2) 20秒以下の秒数の吸収速度をもつ吸液性

している。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

前記従来技術の吸液性ポリマー組成物は、吸水速度、水分吸液量などの吸液能特性の点において必ずしも満足すべきものではなかった。

本発明は、前記従来技術の課題を解決するため、イオン性架橋剤による表面架橋及び細かい粒度分布を持つベースポリマー粒子をより大きな造粒体粒子にすることによって、水及び水のようなイオン性流体を高吸収速度で吸液する吸液性ポリマー組成物、およびその製造法、ならびにこのものを応用した吸液性物品を提供することを目的とする。

#### 〔発明の概要〕

本発明は水および水のようなイオン性流体を素早く、かつ効果的に吸液する能力を有する吸液性ポリマー組成物に関する。これらの吸液性ポリマー組成物は、イオンの表面架橋されかつ高速混合条件下でより大きな粒子に造粒された細かいベースポリマー粒子から製造される。本発明の吸液性組成物は、おむつ、生理用ナプキン、および失

ポリマー組成物を製造する工程であって、

(a) 少なくとも30ml/gの常圧吸液能をもち、前記粒子が300ミクロンより大きな粒子を実質的に含まず、かつ少なくとも前記粒子の40%が150ミクロンより大きくないような粒度分布をもつ吸液性ベースポリマーを、混合ゾーンへ導くこと；

(b) 吸液性ベースポリマーの表面を架橋剤水溶液と前記ベースポリマーの重量に対し、1~20重量%の量で均一に接触させること；前記架橋剤溶液は、少なくとも2価の原子価をもつイオン化された金属カチオン、アミノカチオンまたはイミノカチオンを供給可能な無機あるいは有機化合物から選ばれたイオン性架橋剤を0.05~10重量%を含んでなり；

(c) その吸液性ベースポリマー、および架橋剤溶液を高速混合して、前記ベースポリマー粒子の表面を架橋し、かつ前記ベースポリマー粒子をより大きなサイズの粒子に造粒させる工程；

とからなることを特徴とする吸液性ポリマー組成

物の製造方法。

(3) 前記第1項記載の吸液性ポリマー組成物を構成する吸液性構造物であって、前記構造物が2～50重量%と、この構造物に対して50～98%の親水性繊維とからなる吸液性物品。

(4) 液体不透過性の裏打ちシートと、液体透過性の上面シート、および前記裏打ちおよび上面シートの間に位置する前記第3項記載の吸液性構造物の芯とからなる吸液性物品。」

本発明において、単位のマクロンは「 $\mu\text{m}$ 」を意味する。

本発明は水のような流体を急速に吸液する能力を備える吸液性ポリマー組成物と、これらを製造するための工程、およびそれから製造される例えばおむつのような吸液性物品に関する。

発明における吸液性組成物は20秒以下の秒数の吸収速度を持ち、少なくとも30 ml/gの常圧吸液能を有する吸液性ポリマー粒子から構成される。これらのポリマー粒子は表面が架橋されるとともに、より大きな粒子に造粒される。

本発明の高吸収速度のポリマー組成物は、おむつ、生理用ナプキン、および特に成人の失禁者のための治具の製造に適用される。

本発明の吸液性のポリマー組成物は、細かい粒度分布をもつ吸液性ベースポリマーからなり、これらベースポリマーは表面架橋されているとともに、より大きな粒子群に造粒されている。これらの吸液性ポリマー組成物は、水のような流体を急速かつ効果的に吸液する能力を有する。

この記載の中で使われる場合の吸収速度は、次のような手順によって測定される。

水溶性染料を含む1.59% (W/V) 食塩水を調製する。溶液を着色するに足る十分な量でどんな染料でも使用することができる。(例えば1000 mlにつき0.001グラムのブリリアントクレシルブルーを添加する。)

着色した食塩水は十分に攪拌して溶解させ、かつ25℃±0.5℃の温度にする。次に1gの吸液性ポリマーを57mm径のアルミニウム皿(フィッシャー#08-732)の底面上に均一に広

げ、少なくとも30 ml/gの常圧吸液能に加えて、ベースポリマー粒子は、300ミクロンより大きな粒子を実質的に含まず、かつその中でも少なくとも前述の粒子群の40%は150ミクロン以下であるような粒度分布を有するべきである。

本発明における吸液体組成物は、上記した吸液性ベースポリマー粒子を高速混合ゾーンに導き、それらをおよそ0.05～10重量%のイオン性架橋剤を含む約1～20重量%のイオン性架橋剤水溶液と接触させる。

本発明において有用なイオン性架橋剤は、水溶液の中に少なくとも二つの原子価をもつイオン化された金属カチオン、アミノあるいはイミノカチオンを供給することのできる水溶性有機あるいは無機化合物から得られる。

本発明は高吸収速度を持つ吸液性ポリマー組成物およびその製造方法に関する。本発明の吸液性ポリマー組成物は、20秒以下の秒数の吸収速度を持つ表面架橋され、かつ造粒された吸液性ポリマー粒子である。

30 mlの食塩水を、1/2秒よりも短い時間で、皿の中央に素早く注ぐ。食塩水の急速な添加によって攪流が起こり、ポリマーの懸濁液が生成する。食塩水がポリマーに接すると同時にストップウォッチによる計時を開始し、サンプルを皿上の12～15インチの距離から観察する。皿上の内容物がゲル化したとき計時を止める。“ゲル化”とは流動溶液がサンプル表面に見られなくなった時点を言う。このような試験を各サンプルごとに5回行ない、平均時間を求める。

本発明の吸液性ポリマー組成物は、上記試験による測定で少なくともグラム当たり30 mlの常圧吸液能をもつ微粒子状の吸液性ベースポリマーから製造される。

イオン性表面架橋および造粒の前の吸液性ベースポリマーは、300ミクロンより大きな粒子を実質的に含まず、かつ少なくとも40%は150ミクロンよりも小さく、好ましくは150ミクロン以下であり、最も好ましくは100ミクロン以下である細かい粒度分布を有する。粒度分布は通

常メッシュサイズで表示されるが、本記載中に使われているミクロンと次の変換係数（50メッシュ—300ミクロン、100メッシュ—150ミクロン、140メッシュ—100ミクロンそして200メッシュ—75ミクロン）を使って互いに関連付けられる。ここで云うメッシュサイズとは米国ふるいのことである。

粒度分布を変えて行なった研究では、表面架橋および造粒の前の粒子サイズが細かければ細かいほど架橋され、造粒された粒子の吸収速度は速くなるということを証明している。

ベースポリマーのイオン表面架橋が均一であることは、本発明の吸収体組成物の吸収速度に重要な影響を及ぼす。

例えば表面架橋がより均一であればある程、吸収速度は速くなる。均一なイオン表面架橋は、もちろん架橋剤溶液を造粒の前に、ベースポリマー粒子の表面に均一に分布させることによって達成される。このベースポリマー粒子表面上への架橋剤溶液の均一な分布に影響を与える要因としては、

架橋剤溶液の濃度、ベースポリマー粒子表面と接触する前の架橋剤溶液の分散度合、ベースポリマーの粒子サイズ、混合ゾーンにおける混合の均一性、架橋剤の反応速度およびベースポリマー粒子の架橋剤溶液による均一な被覆を促進するようなその他の要因があげられる。

ベースポリマーの粒度分布および架橋の均一性に加えて、ベースポリマーの表面特性（これは架橋の均一性に影響を与えるものであるが）およびそのゲル強度も、本発明のポリマー組成物の吸収速度に影響することが分かっている。重合方法及び乾燥方法は、表面特性に最大な影響をもつように思われる。逆懸濁重合法によって作られたベースポリマー粒子から得られた吸収体組成物は、一般に溶液重合されオープンやドラムで乾燥されたポリマーよりも遅い吸収速度を示す。

低いゲル強度のベースポリマーは、ゲルブロックとなる傾向をもち、この理由のために少なくとも30,000 dynes/cm<sup>2</sup>、好ましくは40,000 dynes/cm<sup>2</sup>か、それよりも高いゲル強度がベ

ースポリマーには好ましい。好ましくない表面特性および／または低いゲル強度によって生ずる吸液性能の低下は、造粒の前に粒子サイズを調整し、また以下に示される不活性の無機添加剤を用いることによって補償することができる。

本発明において使用される吸液性ベースポリマーのゲル強度は、含水状態におけるポリマーの剪断弾性率を測定することにより求められる。含水ポリマーの剪断弾性率は、応力レオメーターを用いることにより測定され、次の手順でベースポリマーのゲル強度あるいは剪断弾性率を測定しうる。

十分な吸液と0.9重量%の食塩水20グラムを維持するのに必要とされるベースポリマーの量は、遠心分離機によるポリマーの保持容量に基づいて決定する。遠心保持量は、試験用ティーバッグの中に0.2グラムのポリマーを入れて測定するもので、ティーバッグはシールの内側端部がティーバッグ端からおよそ3～5mmのところにあるようにシールされた6×12cm長さのティーバッグ材料から作る。5個のそのようなティーバッグ

をポリマーを入れて用意し、また2個の空の何も入れないティーバッグも用意する。これらのティーバッグは次いでシールし、深さ1.5インチで0.9%食塩水を入れたプラスチック容器内に置く。20分間浸した後、ティーバッグを食塩水から取り出し、5分間水を滴らせて水きりする。サンプルを含む2つのバッグと、2つの空バッグを遠心分離機に入れ、FDD II 遠心分離機により1500 rpmで3分間遠心分離する。次いでこれらのティーバッグ（サンプルと空バッグ）の重さを計る。サンプルの重量から空の重量を差し引き、さらにそこから乾いたサンプルの重量を引算する。結果として残った値を、次に乾いたサンプルの重量で割算し、この値を遠心保持量 g/g として報告する。ニュージャージー州ビスカタウエイのR I社のレオメトリックス・フルイド・スペクトロメーター (Rheometrics Fluid Spectrometer) モデル8400 (RFS-8400) と呼ばれる応力レオメーターを、ベースポリマーの剪断弾性率の値を計測するのに用いた。

テストされるベースポリマーの量は、飽和まで吸液し、かつ遠心分離機の保持値から計算される膨潤した水性ゲルを作るための0.9%食塩水の20gを保持するポリマーの量によって決める。水性ゲルからの余分な流体は、吸液紙材上に置いて吸い取る。次いで、水性ゲル物質の15gを測定装置の25mmの下部円板に適合するレオメトリックスカップ内に入れ、カップの底面に平らに広げる。次いでカップを下部円板上に乗せる。上部円板を、下部円板との隙間が2.50mmになるまで下ろす。それからテストを、以下の条件下で行なう。

| パラメーター    | 値                    |
|-----------|----------------------|
| レオメーター式の型 | レオメトリックス<br>RFS-8400 |
| モード       | シングル                 |
| 治具        | 平行円板                 |
| 速度        | 470+0ヘルツ             |
| 歪み        | 0.1+0                |
| ステディー     | 動的                   |

湿っていない粒子を包み込み、または取り囲み、かつ流体が吸液性粒子表面へ移動するのを妨げる。ゲルブロッキングは、本発明の吸液性組成物においてはベースポリマーの均一な表面架橋によって、または75ミクロンサイズより以下の細かい粒子を排除すること、および150ミクロンかそれ以下の粒子サイズおよび1g当り0.5mℓよりも小さい見掛け密度をもつ不活性で無機の非疎水性、水不溶性化合物を用いることにより解決できる。そのような不活性の無機化合物の見掛け密度は、ASTMB-212-82によって決められる。

本発明の有用な吸液性ベースポリマーは、公知である。それらは架橋され部分的に中和されたポリアクリル酸（米国特許第4654039号明細書参照）、架橋され部分的に中和された澱粉-アクリル酸グラフトポリマー（米国特許第4076663号明細書）、架橋され部分的に中和されたイソブチレンとマイレン無水物のコポリマー（米国特許第4389513号明細書）、ビニルアセテート-アクリル酸コポリマーのケン化物（米国

|        |      |
|--------|------|
| ひずみ偏差値 | 0    |
| 円板の半径  | 25mm |
| 温度     | 20℃  |

このような条件で測定された剪断弾性率は、結果として得られた歪みに相当する分力の大きさに対して加えた力の比を計算したものである。

表面架橋と造粒によって、すべての粒子は高吸収速度組成物になる。しかしながら、実用に際しては、本発明の造粒された吸液性組成物の粒度分布は粒子の50%以上が、少なくとも150ミクロンあり、かつ75ミクロン以下が20%より少ないことがより好ましい。

この粒度分布が好ましい理由は、下記の2点である。

- (1) 吸液性組成物を吸液性物品に組み込む際の製造工程における発塵の防止。
- (2) 吸液性組成物そのものがゲルブロッキングを形成しないことである。

ゲルブロッキングは高度の流体ゲルの形成によって生じる吸液特性を明らかに低下させる。即ち

特許第4124748号明細書）、アクリルアミドポリマーあるいはアクリルアミドコポリマーの加水分解物（米国特許第3959569号明細書）、あるいはアクリロニトリルコポリマーの加水分解物（米国特許第3935099号明細書）から選ぶことができる。上記の特許が教示しているものは、参考文献によって具体化されている。上記の吸液性ベースポリマーのすべては、ベースポリマーが少なくとも30mℓ/gの常圧吸液能をもつ他のいかなる吸液性ポリマーと同様に、本発明における吸液性組成物を製造するために使用できる。部分的に中和され、架橋された上記吸液性物質は、おむつ、失禁者用治具、生理用ガブキン等のような吸液性物品を製造するために、フリーの酸基の少なくとも50モル%が中和されているべきである。研究によると、中和度が増加するにつれて、吸収速度が増大することを示しているけれども、本発明においては、50～95モル%の中和が、この高吸収速度の組成物を製造するのに有益であろう。ベースポリマー内の酸基の中和は、

アルカリ金属水酸化物、またはアンモニアを用いる公知の方法で重合の前にまたはあとに行われる。

重合反応中および／またはその後に行われるベースポリマーの同じような内部架橋は、公知である。内部架橋は、吸液性ベースポリマーを本質的に水に不溶性とする。内部架橋剤は、一般に0.001～5重量%の量で使用され、それらは少なくとも2つの反応性ビニル基をもつポリビニルモノマー、1つの反応性ビニル基と少なくとも1つの官能基をもつビニルモノマーから選ばれる。この官能基は、少なくともポリマー混合物、および化合物中のモノマーの1つと反応するものであり、少なくとも重合されたモノマーの1つと反応する、少なくとも2つの官能基を含むものである。

上記のベースポリマーは、種々の公知の重合法、例えば溶液、懸濁およびエマルジョン重合法；好ましくは、水溶液重合あるいは有機溶剤内での逆層懸濁重合などによって製造される。水溶液重合法は、種々の特許に記載されている；例えば、米国特許第4654039号明細書；407666

くはおよそ3～10%の量で使用する事ができる。溶液中の架橋剤含有量は、吸液性ベースポリマーの重量に対して、およそ0.05～10%である。

効果的な表面架橋剤は、多価の金属塩、酸化物、水酸化物および水溶性または水中で解離する他の化合物である。加えて、有機アミンおよびポリイミンも効果的なイオン性架橋剤となることがわかっている。加熱は必ずしも必要ではないけれども、ベースポリマーは任意に架橋および造粒工程の間加熱することができる。

吸液性ベースポリマーの架橋および造粒は、一般に、溶液がベースポリマー表面上にまんべんなく分散されるような方法で供給された架橋剤溶液で、室温にて処理される。液体を分散させるための公知のどのような方法でも、液体を均一に分散して細かい液滴にするのに好適に用いられる；例えば加圧ノズル、2つの流体スプレーノズル、あるいは回転ディスク等がある。架橋剤溶液は、混合条件下で；好ましくは、高速混合条件下で、ベ

3号明細書；4286082号明細書および4525527号明細書を参照。同様に、逆層懸濁重合法は米国特許第4340706号明細書および4506052に記載されている。上に引用した発明が開示しているものは、参考文献によって具体化されている。

この発明の工程によると、30ml/gでかつ予め決められた粒子サイズの常圧吸液能をもつ吸液性ベースポリマーは、高速混合条件下で架橋剤水溶液と接触して吸液性ベースポリマー粒子を表面架橋し、またそれらをより大きなサイズの粒子に造粒する。この記載の中で用いられているように、表面架橋というのはポリマーの表面に近接したポリマー鎖が架橋することをいう。造粒の後、組成物はそれ以上およびそれ以下のサイズの粒子を除去するために、任意にスクリーンに通される。大きすぎたそれ以上の粒子は粉碎されたのち、それ以下の粒子と合わせて再利用される。

水性の架橋剤溶液は、吸液性ベースポリマーの重量に対して、およそ1～20%の量で、好まし

くベースポリマーと接触する。

ベースポリマーの造粒を効果的にするために、急激な混合が要求される事がわかっている。均一な架橋剤の分散と粒子の造粒は、急激な機械的ミキサー、あるいは攪拌された乱流状態のガス流れの中に粉体を懸濁させる流体ミキサーにて達成される。低出力のドラムタンブラーや他の類似の低エネルギーミキサーでは、効果的な造粒を行わせるために、十分なエネルギーを湿らせた粒子に与えられない。吸液性ベースポリマー表面への液体の分散方法、および粒子の造粒方法は、公知の技術である；例えば、米国特許第4734478号明細書、とくに第6欄45行から第7欄35行で、その技術が開示されている。

本発明の造粒段階の処理のための優秀な、市販の装置は、単一の高速変換強力パドルミキサーであり、その様なものとして、ベベックス社（ローリングメドウ、イリノイ州）のタービライザーミキサー、あるいは商品名ターボフレックスでベベックス社により販売されている高速変換縦形ミキ



サーがある。これらの機械は一般に、およそ2秒～2分、典型的には2～30秒の短い滞留時間を使う連続的な方法で操作される。造粒は、ヘンシェルミキサーのような高速ミキサーでバッチ方式を採用する。とにかくバッチ方式造粒方法であろうと連続式造粒方法であろうと、簡単な実験がプロセスで用いられる特定の機械のための最適のプロセス条件を決めるために行われる。好ましくは、表面架橋および粒子の造粒は、高速混合条件下で行われる。ともかく、表面架橋剤溶液はベースポリマー表面に均一に分散され、次いで湿った粒子は造粒効果を上げるべく高速混合される。

本発明で用いられるベースポリマーの表面架橋は公知である；例えば、米国特許第4043952号明細書と同4259987号明細書を参照し、その中で開示しているものは参考文献の中で具体化されている。ベースポリマーの表面架橋は、多価の金属カチオン、アミンあるいはポリイミンと共にベースポリマーの中で反応基のイオン結合によってなしとげられる。多価の金属は、周期率表

硫酸第二銅、酢酸亜鉛、酢酸ジルコニウム、ジルコニウムテトラクロライドおよび硝酸ジルコニウムなどである。有用なアミンおよびイミン化合物は水溶性であり、水中でイオン化する。好ましいアミンは、エチレンジアミンとポリエチレンジアミンのような少なくとも2つのアミノ基あるいはイミノ基を含んでいる。

アルミニウムナトリウムサルフェートは、好ましいイオン架橋剤である。プロセスのこの段階で役に立つ化合物の数は多いけれども、満足すべきイオン架橋体は簡単な実験によって容易に見い出される。我々の研究の中で効果的でないとわかった2つの化合物は、硫酸マグネシウムと水酸化硼素であった。

本発明の組成物の吸収速度は、150ミクロンかそれ以下の（好ましくは150ミクロンよりも小さい）粒子サイズと0.5g/mlよりも少ない見掛け密度をもつ、不活性で無機物の非疎水性、水不溶性化合物を添加することによって改善される。

のIIA-VIA、IB-ⅡB及びⅦの金属グループから選択される。塩、酸化物、水酸化物および他のそのような金属化合物は以下の条件下で用いることができる。

- (1) 化合物が水に溶けること、
  - (2) 化合物が水中でイオン化するか、あるいは解離すること、
  - (3) 金属カチオン、アミンあるいはイミンが少なくとも2つの反応原子価をもつこと、
- である。

典型的な多価のカチオンは、次のような金属である；アルミニウム、銅、亜鉛、ジルコニウム、鉄、コバルト、クロムおよびチタニウムである。好ましいカチオンはアルミニウムのカチオンである。これらのカチオンを含む典型的な化合物は；アルミニウムナトリウムサルフェート、アルミニウムサルフェート、ポリアルミニウムクロライド、アルミニウムジアセテート、塩基性アルミニウム水酸化物（水酸化アルミニウムと水酸化ナトリウムとが1：1モル比のもの）、酢酸コバルト、

これらの添加剤は、本発明の組成物にそれらが架橋および造粒した後に加えられる。添加剤は標準的な混合方法によって造粒した粒子の表面に均一に分散される。混合過程は、架橋されかつ造粒された粒子を好ましい粒度分布にフルイ分けしたのち、任意に行うことができる。無機添加剤は、架橋および造粒の途中に加えるべきではない。

本発明を実施する際の典型的な不活性の無機物は、チタニウムオキシドーC（平均粒子サイズ-20ナノメータ、BET表面積-100m<sup>2</sup>/g、見掛け密度0.10g/ml）；チタニウムオキシドーフィッシャー（平均粒子サイズ300ナノメータ、見掛け密度0.43g/ml）；膨潤したアタパルジャイト粘土（平均粒子サイズ-140ナノメータ、BET表面積-200m<sup>2</sup>/g、見掛け密度0.32g/ml）；アルミニウムオキシドーキョウワード（平均粒子サイズ-20000ナノメータ、BET表面積-150m<sup>2</sup>/g、見掛け密度0.27g/ml）；燐したシリカカーボジルM-5（平均粒径-14ナノメータ、



BET表面積-200  $\text{m}^2/\text{g}$ 、見掛け密度0.04  $\text{g}/\text{m}^3$ ); 燻したシリカカーボジルEH-5 (平均粒子サイズ-8ナノメートル、BET表面積-380  $\text{m}^2/\text{g}$ 、見掛け密度0.04  $\text{g}/\text{m}^3$ ) である。

一般に上記された無機添加剤は、およそ0.5~20重量%; 好ましくは0.5~10%、より好ましくは1.0~5%で、最も好ましくはおよそ1~3%の量で使用することができる。30%を超える添加剤の添加は、組成物内の吸液性ポリマーの量を減少させるゆえに、組成物の見掛けの吸収速度を低下させることになる。

本発明の組成物の吸収速度を改善するのに使用すべく見出だされた添加剤は、燻したシリカ、アルミニウム水酸化物、チタニウム酸化物、膨潤粘土等である。そのような無機化合物の粒子サイズ、見掛け密度および親水特性は、改善された吸収速度を得るのにコントロールできる因子であって、添加剤の化学的組成ではないということが判明した。

ン(以下HCC社)]をふるいにかけて次の表のような粒子サイズにした。架橋および造粒の前の化合物の典型的な分析結果は、次のとおりである。常圧吸収能(0.9%塩水中における $\text{g}/\text{g}$ ) - 65、ゲル強度(剪断弾性率) - 35,000  $\text{dynes}/\text{cm}^2$ 。各フラクションの一部を表面架橋および造粒し、次いで各フラクション(処理前後品)の吸収速度を測定した。次の方法で、各フラクションの表面架橋および造粒を効果的に行なった。

1. 200  $\text{m}^3$ 量をもつ高速(12,000  $\text{rpm}$ )実験室用混合機の中に各吸液性ポリマーフラクション30  $\text{g}$ を入れた。10重量%のアルミニウムナトリウムサルフェート [ $\text{AlNa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ]水溶液を準備し、シリンジ(注入器)を用いて、この水溶液の1.5  $\text{g}$ (ポリマー重量に対する0.5%架橋剤を含む5%架橋剤溶液)を攪拌されたポリマーの中に注入した。アルミニウムナトリウムサルフェートの添加終了後、混合機を止め、ポリマーをおよそ40分間室温で放置した。次いで、必要に応じてふるいにかけて、はじ

#### [作用]

本発明は、イオン性架橋剤による表面架橋、及び細かい粒度分布を持つベースポリマー粒子を、より大きな造粒体粒子にすることによって、水、及び水のようなイオン性流体を、高吸収速度で吸収し得る吸液性ポリマー組成物とすることができるといふ作用を有する。また本発明方法は、前記優れた吸液性ポリマー組成物を効率良く製造できるといふ作用を有する。さらに、本発明の吸液性組成物を用いた吸収性物品は、おむつ、生理用ナプキン、および失禁者のための治具などに応用することにより、優れた吸収作用を発揮する。

#### [実施例]

以下実施例を用いて本発明を詳細に説明する。なお本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

吸水性で市販の、架橋され、部分的に中和された澱粉-アクリル酸グラフトポリマー[IM-1000ヘキストセラニーズコーポレーション

めの粒子サイズに相当する粒子サイズにふるい分けした。アエロジル200の細かい二酸化硅素の粉体を、小さなプラスチックバッグの中で攪拌することによりふるい分けたポリマーのフラクション毎に混合した。

#### IM-1000吸収速度

| 粒子サイズ<br>(メッシュ) | 処理前<br>(秒) | 処理後<br>(秒) | 処理後<br>(秒) |
|-----------------|------------|------------|------------|
| 50~100          | 35         | 32.3       | 32.1       |
| 100~140         | 27         | 18.1       | 15.2       |
| 140~200         | 60.1       | 10.1       | 8.2        |
| 200~325         | -          | 8.4        | 6.2        |
| <325            | -          | 6.8        | 5.6        |
| アエロジル200*-%     | 0          | 1          | 2          |

(備考)\*アエロジル200は、日本アエロジル社にて製造された微細に分散された二酸化ケイ素である。

#### 実施例 2

HCC社のIM-1500(商品名)という市

販の、水吸収性の架橋された、部分的に中和された澱粉-アクリル酸グラフトポリマーを使用する以外は実施例1と同じ操作を行なった。

処理前のこのポリマーの代表的な分析結果は、次の通りである。0.9%塩水中における常圧吸収量は45(g/g)で、ゲル強度(剪断弾性率)は65,000 dynes/cm<sup>2</sup>である。

IM-1500 吸収速度

| 粒子サイズ<br>(メッシュ) | 処理前<br>(秒) | 処理後<br>(秒) |
|-----------------|------------|------------|
| 50~100          | 37.2       | 33.8       |
| 100~140         | 25.0       | 15.2       |
| 140~200         | 38.0       | 8.7        |
| 200~325         | 69.6       | 6.0        |
| <325            | -          | 4.8        |
| アエロジル200-%      | 0          | 1          |

実施例 3

HCC社のIM-5000P(商品名)という市販の澱粉-アクリル酸グラフトポリマーを使用

処理前のこのポリマーの代表的な分析結果は、次の通りである。0.9%塩水中における常圧吸収量は47(g/g)で、ゲル強度(剪断弾性率)は65,000 dynes/cm<sup>2</sup>である。

IM-5000S の吸収速度

| 粒子サイズ<br>(メッシュ) | 処理前<br>(秒) | 処理後<br>(秒) |
|-----------------|------------|------------|
| 50~100          | 37.2       | 35.1       |
| 100~140         | 26.8       | 15.8       |
| 140~200         | 42.6       | 8.2        |
| 200~325         | 71.0       | 6.3        |
| <325            | -          | 5.1        |
| アエロジル200-%      | 0          | 1          |

実施例 5

クラレ株式会社のKI GEL(商品名)という市販の吸水性で架橋され、かつ部分的に中和されたイソブチレン-無水マレイン酸コポリマーを使用した以外は、実施例1と同じ操作を行なった。このポリマーの代表的な特性値は、次の通りで

して、実施例1と同じ操作を行なった。

処理前のこのポリマーの代表的な分析結果は、次の通りである。0.9%塩水中における飽和吸収量は45(g/g)で、ゲル強度(剪断弾性率)は80,000 dynes/cm<sup>2</sup>である。

IM-5000P の吸収速度

| 粒子サイズ<br>(メッシュ) | 処理前<br>(秒) | 処理後<br>(秒) |
|-----------------|------------|------------|
| 50~100          | 37         | 34.3       |
| 100~140         | 25.9       | 15.6       |
| 140~200         | 42.1       | 8.8        |
| 200~325         | 75.8       | 6.2        |
| <325            | -          | 4.8        |
| アエロジル200-%      | 0          | 1          |

実施例 4

三洋化成工業株式会社のIM-5000S(商品名)という市販の、架橋され部分的に中和されたアクリル酸ポリマーを使用して、実施例1と同じ操作を行なった。

ある。0.9%塩水中における常圧吸収量は41(g/g)で、ゲル強度(剪断弾性率)は50,000 dynes/cm<sup>2</sup>である。

KI-GEL 吸収速度

| 粒子サイズ<br>(メッシュ) | 処理前<br>(秒) | 処理後<br>(秒) |
|-----------------|------------|------------|
| 50~100          | -          | 35.2       |
| 100~140         | -          | 20.1       |
| 140~200         | -          | 12.5       |
| 200~325         | -          | 7.0        |
| <325            | -          | 5.8        |
| アエロジル200-%      | 0          | 1          |

実施例 6

住友化学株式会社のスミカゲル(商品名)という市販のポリビニルアルコール-アクリル酸ソーダのコポリマーを使用して、実施例1の操作を行なった。

処理前のこのポリマーの代表的な特性値は次の通りである。

0.9%塩水中における常圧吸収量は52 (g/g) で、ゲル強度 (剪断弾性率) は30.000 dyne/cm<sup>2</sup>である。

#### スミカゲルの吸収速度

| 粒子サイズ<br>(メッシュ) | 処理前<br>(秒) | 処理後<br>(秒) |
|-----------------|------------|------------|
| 50~100          | —          | 55.8       |
| 100~140         | —          | 30.4       |
| 140~200         | —          | 19.8       |
| 200~325         | —          | 13.0       |
| <325            | —          | 9.7        |
| アエロジル200-%      | 0          | 1          |

#### 実施例 7

次の実験は、吸収速度に及ぼす粒子サイズの影響を調べるために行なった。三洋化成工業株式会社製のIM-5000Sという吸液性ポリマー (澱粉-アクリル酸グラフトポリマー) のサンプルは、ポリマーの100%が50メッシュを通過する粒度分布を持つものであり、これを用いた。

造したポリマーについて評価し、吸収速度に及ぼす形状及び表面特性の影響を調べた。

ポリマーAは、製鉄化学株式会社により逆層懸濁重合によって作られた球形の粒子形状をなすポリアクリレート吸液性ポリマーであった。

ポリマーBは、溶液重合及びオープン乾燥されたポリアクリレート吸液性ポリマーであった。

ポリマーCは、溶液重合及びドラム乾燥された澱粉グラフトポリアクリレートであった。

これらポリマーA、B、及びCはふるいにかけられて、次のようなフラクションに分けられた。

#### 各メッシュにふるい分けされた粒子サイズ

| フラク<br>ション | 50  | 80   | 100  | 140  | 200  | 350P |
|------------|-----|------|------|------|------|------|
|            | -80 | -100 | -140 | -200 | -350 |      |
| 50 P       | 17% | 17%  | 17%  | 17%  | 16%  | 16%  |
| 80 P       | —   | 20%  | 20%  | 20%  | 20%  | 20%  |
| 100 P      |     |      | 25%  | 25%  | 25%  | 25%  |
| 140 P      |     |      |      | 34%  | 33%  | 33%  |
| 200 P      |     |      |      |      | 50%  | 50%  |

このポリマーをふるいに掛けて、100メッシュ (150ミクロン) よりも小さいポリマーの含有率を連続的に変えた個々のフラクションに分級した。各フラクションごとに表面架橋と造粒を行ない、実施例1の手順に従って、微粉状二酸化ケイ素 (1%) と混合した。吸収速度を各フラクション毎に測定した。結果を下記に示す。

| 粒子サイズ<100メッシュ<br>(重量%) | 吸収速度<br>(秒) |
|------------------------|-------------|
| 30                     | 24          |
| 40                     | 18.9        |
| 50                     | 15.5        |
| 60                     | 11.9        |
| 70                     | 9.9         |

20秒以下の秒数の吸収速度は、粒子の40%が150ミクロン以下の粒子サイズであるときに達成された。

#### 実施例 8

ポリマー化の手順及び乾燥方法を種々変えて製

325 P

100%

上記のフラクションの各々は、実施例1の手順にしたがって架橋され造粒され、かつ1%の二酸化ケイ素と混合された。各々のフラクションにおける吸収速度が測定され、下記の通り結果を示す。

#### 吸収速度

| 粒子サイズ<br>メッシュ | ポリマーA<br>(秒) | ポリマーB<br>(秒) | ポリマーC<br>(秒) |
|---------------|--------------|--------------|--------------|
| 50 P          | 35.9         | 27.2         | 20.4         |
| 80 P          | 27.7         | 20.6         | 14.0         |
| 100 P         | 21.6         | 15.6         | 9.6          |
| 140 P         | 15.8         | 10.8         | 6.9          |
| 200 P         | 11.4         | 8.7          | 5.8          |
| 325 P         | 9.0          | 7.8          | 5.1          |

上記のデータは、粒子の形状が吸収速度に影響を与えることを示している。すなわち、球状に形成された粒子が最も低い吸収速度を与え、オープン乾燥された粒子が中間の値で、ドラム乾燥された粒子が最も速い吸収速度を与えた。

## 実施例 9

表面架橋され造粒された吸液性ポリマーは一般に、全ての粒子が145メッシュスクリーンを通過するような粒子サイズを持つ架橋された、部分的に中和されたポリアクリル酸ベースポリマー粒子から種々の架橋剤を用いて、実施例1の手順にしたがって作られた。架橋剤の特質と、その結果得られたポリマー組成物の吸収速度を下記に示す。

下記の温度は架橋及び造粒段階が行われているときの温度であり、時間は吸収速度テストが行われるまでの時間であり、それぞれ下記のとおりである。

## 吸収速度 (単位: 秒) \*

| 架橋剤  | 20-30 °C | 100 °C |
|--|----------|--------|
|  | 1 時間     | 1 時間   |
| なし (コントロール)  | 67.2     | 65.1   |
| $\text{AlNa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$            | 6.2      | 6.4    |
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 13.7\text{H}_2\text{O}$          | 6.4      | 6.3    |
| $\text{Poly-AlCl}_3$   | 6.7      | 6.5    |
| $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} (1\text{mole}:1\text{mole})$ | 6.5      | 6.6    |

(エチレングリコール) (7.8) \*\*

Ethylene diamine 7.2 6.8

(エチレンジアミン)

Polyethylene imine 6.5 6.6

(ポリエチレンジアミン)

(備考) \* コントロールを除くサンプルは、全て二酸化ケイ素を1%含む。

(備考) \*\* 180 °Cで3時間。

上記のデータはイオン架橋剤 ( $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{B}(\text{OH})_3$  を除く) は、エチレングリコールのような多価アルコールの化合物が表面架橋を効果的にするために熱を必要とするのに対し、室温にて非常によく反応することを示している。

## 実施例 10

架橋され造粒された吸収剤の最終的な粒子サイズは、本発明の製品の吸収速度に影響を及ぼす。しかし、そのことは制御要因とはならないように思われる。実施例8のポリマーA~Cに相当するベースポリマーは、145メッシュスクリーンを

|   |      |      |
|---|------|------|
| Aluminium acetylacetonate   | 67.2 | 63.2 |
| (アルミニウム アセチルアセトネート)   |      |      |
| $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{AlOH}$                               | 9.6  | 7.1  |
| $\text{MgSO}_4$   | 64.3 | 7.6  |
| $\text{MgSO}_4 + \text{NaOH} (1\text{mole}:1\text{mole})$           | 65.1 | —    |
| $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 (1\text{mole}:1\text{mole})$ | 67.4 | —    |
| $\text{B}(\text{OH})_3$   | 62.3 | 60.6 |
| $\text{B}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} (1\text{mole}:1\text{mole})$   | 67.2 | 65.6 |
| $\text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$                     | 66.4 | 65.1 |
| (1mole:1mole)   |      |      |
| $\text{CaCl}_2$   | 63.1 | 7.1  |
| $\text{FeSO}_4$   | 6.3  | 6.1  |
| $\text{CuSO}_4$   | 8.6  | 6.8  |
| $\text{ZrCl}_4$   | 6.1  | 6.3  |
| $(\text{NH}_4)_3[\text{Zr}(\text{CO}_3)_3\text{OH}]$                | 65.6 | 62.1 |
| $\text{CoCl}_2$   | 9.2  | 6.8  |
| Ethylene glycol diglycidyl ether                                    | 60.3 | 7.1  |
| (エチレングリコールジグリシジルエーテル)   |      |      |
| Ethylene glycol   | 61.2 | 57.6 |

通してふるいわけされ、実施例1の手順にしたがって、処理された。架橋され造粒された処理物は、次に下記の粒子サイズフラクションに分けられ、各フラクションに対する吸収速度が測定された。

## 吸収速度 (単位: 秒) \*

## フラクション

| メッシュ                     | ポリマーA | ポリマーB | ポリマーC |
|--------------------------|-------|-------|-------|
| 20 P                     | 15.9  | 11.0  | 7.0   |
| 50 P                     | 15.8  | 10.9  | 6.9   |
| 100 P                    | 15.5  | 10.7  | 6.8   |
| 140 P                    | 15.0  | 10.5  | 6.5   |
| 200 P                    | 12.3  | 9.5   | 5.9   |
| 325 P                    | 9.8   | 8.2   | 5.1   |
| (備考) * 1%二酸化ケイ素-アエロジル200 |       |       |       |

## 実施例 11

次の表は吸収速度に及ぼす多種多様な架橋剤の影響を示している。架橋および造粒の前のベースポリマーは架橋され、部分的に中和されたポリアクリル酸ベースポリマーであり、これは全ての粒

子が145メッシュのスクリーンを通過し得るような粒子サイズを有する。実施例1の手順が架橋および造粒を行なうために用いられた。

### 吸収速度\*

| ポリマーに対する架橋剤<br>(%)   | 吸収速度<br>(秒) |
|--|-------------|
| 架橋剤-AlNa(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 12H <sub>2</sub> O |             |
| 0.05   | 12.3        |
| 0.1  | 8.3         |
| 0.5  | 6.0         |
| 1.0  | 6.2         |
| 2.0  | 6.8         |
| 10.0   | 8.5         |
| 架橋剤-Poly-AlCl <sub>3</sub>                                 |             |
| 0.05   | 13.3        |
| 0.1  | 8.6         |
| 0.5  | 6.4         |
| 1.0  | 6.7         |
| 2.0  | 7.0         |
| 10.0   | 8.3         |
| 10.0   | 8.6         |
| 架橋剤-CuSO <sub>4</sub>                                      |             |
| 0.05   | 17.2        |
| 0.1  | 13.4        |
| 0.5  | 10.5        |
| 1.0  | 8.6         |
| 2.0  | 9.7         |
| 10.0   | 12.1        |
| 架橋剤-(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AlOH   |             |
| 0.05   | 19.8        |
| 0.1  | 14.8        |
| 0.5  | 9.5         |
| 1.0  | 7.6         |
| 2.0  | 7.1         |
| 10.0   | 8.8         |
| 架橋剤-FeSO <sub>4</sub>                                      |             |
| 0.05   | 15.1        |
| 0.1  | 12.2        |
| 0.5  | 7.4         |
| 1.0  | 6.3         |

### 架橋剤-Al(OH)<sub>3</sub>+NaOH

|      |      |
|------|------|
| 0.05 | 11.1 |
| 0.1  | 8.0  |
| 0.5  | 6.2  |
| 1.0  | 6.5  |
| 2.0  | 7.2  |
| 10.0 | 8.1  |

### 架橋剤-エチレンジアミン

|      |      |
|------|------|
| 0.05 | 10.0 |
| 0.1  | 6.5  |
| 0.5  | 6.8  |
| 1.0  | 7.2  |
| 2.0  | 7.9  |
| 10.0 | 10.2 |

### 架橋剤-ポリエチレンジアミン

|      |      |
|------|------|
| 0.05 | 10.8 |
| 0.1  | 8.3  |
| 0.5  | 6.7  |
| 1.0  | 6.5  |
| 2.0  | 7.2  |

|      |     |
|------|-----|
| 2.0  | 7.2 |
| 10.0 | 9.8 |

(備考) \*全てのサンプルはアエロジル200を1%含む。

### 実施例12

次の例は架橋剤溶液の量の効果を例証するために行われた。ベースポリマーは、実施例11で使われたものと同じであった。表面架橋剤はアルミニウムナトリウムサルフェートであり、架橋剤の量は吸液性ベースポリマーの重量に対して0.5%であった。架橋剤溶液はポリマーの量に対し、1~20%まで量を変えてポリマーに加えた。実施例1の手順をポリマーを架橋し造粒するために用い、吸収速度を次のように測定した。

### 吸収速度

| 架橋剤溶液<br>(重量%) | 実施例12-1<br>(秒) | 実施例12-2<br>(秒) |
|----------------|----------------|----------------|
| 1              | —              | 22.3           |
| 3              | —              | 15.1           |

|          |      |     |
|----------|------|-----|
| 5        | 65.2 | 7.6 |
| 7        | 32.0 | 6.8 |
| 10       | 16.1 | 6.4 |
| 20       | 12.0 | 6.6 |
| アエロジル200 | 0    | 1.0 |

### 実施例 13

種々の無機添加剤および有機添加剤が、本発明の方法によって作られた表面架橋され造粒された製品に加えられた。ベースポリマーは架橋され、部分的に中和された澱粉グラフトポリアクリル酸ベースポリマーであった。

このポリマーは、細川鉄工株式会社で製作された高速パドルミキサーである細川タービライザーを使って、表面架橋されかつ造粒されたものである。

次の表は、ポリマーの吸収速度に及ぼすこれら様々な添加剤の効果を表示している。全ての実験は吸液性ポリマーの重量に対して、10重量%の無機添加剤を用いて行なわれた。

### 添加剤の効果

| 添加剤                 | 名 称                       | 備 考     | 吸収速度 |
|---------------------|---------------------------|---------|------|
| なし                  |                           |         | 62.1 |
| SiO <sub>2</sub>    | Aerosil-200               | 親水性シリカ  | 8.3  |
| SiO <sub>2</sub>    | Zeolox-7                  | 親水性シリカ  | 10.1 |
| SiO <sub>2</sub>    | Cab-O-Sil M-5             | 親水性シリカ  | 9.6  |
| SiO <sub>2</sub>    | Cab-O-Sil EM-5            | 親水性シリカ  | 8.0  |
| SiO <sub>2</sub>    | Aerosil-972               | 親水性シリカ  | <60  |
| SiO <sub>2</sub>    | Cab-O-Sil TS-720EH-5      | 親水性シリカ  | <60  |
| Al(OH) <sub>3</sub> | Catapal XD                | no data | 38.0 |
| Al(OH) <sub>3</sub> | Kyoward 200               | -       | 9.8  |
| Al(OH) <sub>3</sub> | Aluminum Oxide Oxide-C    | -       | 8.5  |
| TiO <sub>2</sub>    | TiO <sub>2</sub> (Fisher) | -       | 13.4 |
| TiO <sub>2</sub>    | Titanium Oxide-C          | -       | 8.5  |
| Swellaible          | Attapulgate               |         |      |
| Clay                | Attagel-40                | Clay    | 12.1 |
| Unswellaible        |                           |         |      |
| Clay                | -                         | -       | 29.1 |

|                   |                  |              |
|-------------------|------------------|--------------|
| PVA               | PVA-117          |              |
|                   | (Kuraray)        | ケン化度100% >60 |
| PVA               | PVA-217          |              |
|                   | (Kuraray)        | ケン化度100% >60 |
| Aluminum Stearate | (Sakai Chemical) | 疎水性化合物 >60   |

上のデータは、高吸収速度を得るための不活性の親水性無機添加剤の一般的な有用さを例証している。

本発明の吸液性ポリマー組成物は、おむつ、生理用ナプキン、失禁者のための治具およびその他の吸液性物品の製造工業において使用され得る。この様な形の物品およびそれらの製造法は、種々の米国特許のなかで十分に述べられている。その中には、1971年7月13日発行の米国特許第3952194号明細書；1970年1月13日発行の米国特許第3489148号明細書；1975年1月14日発行の米国特許第3860003号明細書；1975年3月18日発行の米国特

許第3871378号明細書；などがあり、それらの教示するものは参考文献によって具体化されている。

これら吸液性物品への本発明のポリマー組成物の応用は、改良された吸液性組成物を形成するために、それらを種々のタイプの親水性材料と組み合わせることによって、従来のどのような方法においても効果をもたらす。親水性材料は、例えばセルロース、レーヨンおよびポリエステルファイバー、および界面活性剤処理されたあるいはシリカ処理された熱可塑性発泡体、フィルムおよび繊維などが含まれる。吸液性構造物は、親水性材料と本質的に均一に親水性材料を通して分配されている吸液性ポリマーをもつ本発明の吸液性ポリマー組成物との密接な混合物を形成する。

本発明の吸液性ポリマー組成物は、交互に、親水性材料の間にある少なくとも1つあるいはそれ以上の層の内に分散され得る。別な方法としては、オーバーラッピングにより本発明の吸液性ポリマー組成物を望ましくはティッシュペーパーのよう

な親水性材料のシートとラミネートすることができる。

〔発明の効果〕

本発明は、イオン性架橋剤による表面架橋及び細かい粒度分布を持つベースポリマー粒子を、より大きな造粒粒子にすることによって、水及び水のようなイオン流体を、高吸収率でしかも吸収速度も早く吸収し得る吸液性ポリマー組成物とすることができるという特別の効果を有する。また本発明方法は、前記優れた吸液性ポリマー組成物を効率良く製造できるという効果を有する。

また本発明の吸液性組成物は、おむつ、生理用ナプキン、および失禁者のための治具のような吸収性物品に有用である。

特許出願人 三洋化成工業株式会社  
同 ヘキスト セラニーズ コーポレーション  
同 代理人 弁理士 池内 寛 幸

